This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

# BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.**

Questel·Orbit
Groupe France Telecom

This page was created with Questel-Orbit Imagination

©Derwent Information

# Alkyl and/or alkenyl poly:glucoside prod. - by acid-catalysed reaction of fatty alcohol with sugar in falling-film reactor

## Patent Number : DE4231833

*International patents classification : C07H-015/04*

• **Abstract :**
DE4231833 A Prodn. of alkyl and/or alkenyl oligoglycosides (I) is effected by acid-catalysed acetalisation of fatty alcohols with sugars in a falling-film reactor.
The reaction is carried out at 145-160 deg. C and 1-50 mbar in a thin-film evaporator under turbulent flow conditions.
USE/ADVANTAGE - (I) are useful as nonionic surfactants. Light-coloured prods. with a low polyglycose content are obtained. Hydrated sugars and starch hydrolysates can be used as starting material. (Dwg.0/0)

• **Publication data :**
Patent Family : DE4231833 A1 19940324 DW1994-13 C07H-015/04 4p * AP: 1992DE-4231833 19920923
Priority N° : 1992DE-4231833 19920923
Covered countries : 1
Publications count : 1

• **Patentee & Inventor(s) :**
Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA
Inventor(s) : WEUTHEN M

• **Accession codes :**
Accession N° : 1994-102562 [13]
Sec. Acc. n° CPI : C1994-047310

• **Derwent codes :**
Manual code : CPI: D11-A03 E07-A02H N05-E02 N05-E03
Derwent Classes : D25 E13

• **Update codes :**
Basic update code :1994-13

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT

(12) **Off nlegungsschrift**

(10) **DE 42 31 833 A1**

(51) Int. Cl.[5]: C07H 15/04

(21) Akt nz ich n: P 42 31 833.5
(22) Anmeldetag: 23. 9. 92
(43) Off nlegungstag: 24. 3. 94

(71) Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:
Weuthen, Manfred, Dr., 5650 Solingen, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden

(57) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden hoher Farbqualität und geringen Polyglykosegehaltes lassen sich durch säurekatalysierte Flüssig-Flüssig-Reaktion von Fettalkoholen mit Glykosen erhalten, wenn man die Acetalisierung in einem Reaktor durchführt, der nach dem Fallfilmprinzip arbeitet.

DE 42 31 833 A1

DE 42 31 833 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 94 408 012/396

## Beschreibung

### Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyl ligoglykosiden durch Flüssig-Flüssig-Reaktion.

### Stand der Technik

Alkyloligoglykoside, insbesondere Alkyloligoglucoside stellen nichtionische Tenside dar, die infolge ihrer guten anwendungstechnischen Eigenschaften sowie einer ausgezeichneten ökotoxikologischen Verträglichkeit für die Herstellung oberflächenaktiver Mittel zunehmend an Bedeutung gewinnen.

Zu ihrer Herstellung geht man üblicherweise von Glykosen, vorzugsweise Glucose oder wäßrigen Stärkeabbauprodukten aus, die in Gegenwart saurer Katalysatoren acetalisiert werden. Sowohl Verfahren, die nach dieser direkten Route arbeiten ("Direktsynthese"), als auch solche, bei denen ein Umweg über die Bildung von Butylgiykosiden beschritten wird ("Umacetalisierungsverfahren"), sind in der Patentliteratur umfassend beschrieben worden.

Aus der Europäischen Patentanmeldung EP-A1-00 99 183 ist beispielsweise bekannt, daß man wäßrige Saccharide mit kurzkettigen Alkoholen bei erhöhtem Druck und in Gegenwart von Cosolventien in einem Rührkessel oder einem Rohrreaktor umsetzen kann. Gemäß der Lehre der Deutschen Patentanmeldung DE-A-36 23 246 lassen sich Alkyloligoglucoside lösungsmittelfrei unter Einsatz einer Rührkesselkaskade herstellen. Von Nachteil ist jedoch, daß die nach diesen Verfahren erhältlichen Produkte die hohen Anforderungen an eine befriedigende Farbqualität nicht erfüllen.

Aus dem Europäischen Patent EP-B1-00 92 876 (Procter & Gamble) ist ferner bekannt, daß überschüssiger Fettalkohol nach der Acetalisierung vom Rohprodukt in zwei Stufen mit Hilfe einer Kombination aus einem Fallfilm- und einem Dünnschichtverdampf er abgetrennt werden kann. Die eigentliche Kondensationsreaktion findet jedoch auch hier wieder diskontinuierlich in einem Rührkessel statt.

In der Deutschen Patentanmeldung DE-A-40 34 074 (Hüls) wird schließlich vorgeschlagen, die Acetalisierung mit kurzkettigen Alkoholen in einer Gegenstromkolonne durchzuführen. Ein derartiges Verfahren ist freilich auf höhere Alkohole nicht ohne weiteres anwendbar.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden zur Verfügung zu stellen, das frei von den geschilderten Nachteilen ist.

### Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden durch säurekatalysierte Acetalisierung von Fettalkoholen mit Glykosen, bei dem man die Reaktion in einem Reaktor durchführt, der nach dem Fallfilmprinzip arbeitet.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich Glykosen und Fettalkohole in Gegenwart saurer Katalysatoren rasch und schonend in einer Flüssig-Flüssig-Reaktion acetalisieren lassen, wenn man die Umsetzung an der Oberfläche eines Fallfilmreaktors, insbesondere eines Dünnschichtverdampfers durchführt. Ein besonderer Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß man nicht nur wasserfreie Ausgangsstoffe, sondern auch kristallwasserhaltige Glykosen sowie wäßrige Stärkeabbauprodukt einsetzen kann, die unter den Reaktionsbedingungen gleichzeitig auch getrocknet werden. Des weiteren sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Produkte hell farbig und weisen einen niedrigen Polyglykosegehalt auf.

Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen als Glykosen Zucker in Betracht, die sich von Aldosen oder Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Mannose, Lactos und — wegen der leichten Zugänglichkeit — Glucose. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenylglykoside sind daher Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Neben wasserfreier bzw. kristallwasserhaltiger Glucose können auch wäßrige Stärkeabbauprodukte, insbesondere Glucose- oder Dextrosesirup eingesetzt werden. Üblich rwiese kommen hierbei Produkte zum Einsatz, die einen Feststoffgehalt von 50 bis 90, vorzugsweise 70 bis 80 Gew.-% und einen Glucosegehalt (DPI-Gehalt) von 80 bis 95, vorzugsweise 85 bis 90 Gew.-% aufweisen.

Die im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens als weitere Komponente einzusetzenden Fettalkohole folgen der Formel (I),

$$R^1OH \quad (I)$$

in der $R^1$ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

Typische Beispiele sind Butanol, Pentanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Undecylalkohol, Laurylalkohoi, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technische Gemische, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese anfallen. Vorzugsweise werden Butanol sowie technische $C_{12/14}$— bzw. $C_{12/18}$-Kokosfettalkoholschnitte eingesetzt.

Um das Gleichgewicht bei der Acetalisierung auf die Seite der Produkte zu verlagern, ist es vorteilhaft, wenn der Fettalkohol im Überschuß vorliegt. Glykose und Fettalkohol können dabei im molaren Verhältnis von 1 : 2 bis 1 : 10, insbesondere 1 : 5 bis 1 : 8 eingesetzt werden.

Als saure Katalysatoren kommen Sulfon- und/ der Carbonsäuren in Betracht. Typische Beispiele sind tensidische Katalysatoren wie die Anlagerungsprodukte von Schwefeltrioxid an Alkylbenzole oder Alkylnaphthaline, Sulfobernsteinsäure, p-Toluolsulfonsäure, Sulfoessigsäure oder Sulfotriacetin. Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es ausreichend, die Katalysatoren in untypisch geringen Konzentrationen von 0,01 bis 1, vorzugsweise 0,02 bis 0,1 Gew.-% — bezogen auf die Glykose — einzusetzen.

Die Flüssig-Flüssig-Reaktion kann durch die Anwesenheit geeigneter Emulgatoren unterstützt werden. Hierfür kommen neben Zuckerestern vor allem die Reaktionsendprodukte, also die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside selbst in Betracht. Üblicherweise können die Emulgatoren in Mengen von 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% — bezogen auf die Glykose — einge-

setzt werden.

Die Essenz des erfindungsgemäßen Verfahrens stellt die Durchführung der Reaktion in einem Fallfilmverdampfer dar. Hierunter ist ein Bauteil zu verstehen, bei dem Flüssigkeiten durch Abrieselnlassen oder Einwirkung von Zentrifugalkräften an beheizten Flächen zu dünnen Schichten verwirbelt werden. Vorzugsweise findet die Acetalisierung in einem Dünnschichtverdampfer statt, einem Fallfilmverdampfer also, der über rotierende Einbauten verfügt. Die Schichtdicke im Verdampfer kann 0,1 bis 10 mm, die Verweilzeit — je nach Länge — 0,1 bis 30 s betragen.

Die Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens stellt eine Flüssig-Flüssig-Reaktion dar, wie sie grundsätzlich beispielsweise auch in einem Rührkessel durchgeführt werden kann. Als für das Verfahren essentiell hat es sich erwiesen, die Acetalisierung bei erhöhten Temperaturen und verminderten Drücken durchzuführen. Als optimal hat sich ein verhältnismäßig enger Temperaturbereich von 145 bis 160°C, vorzugsweise 150 bis 155°C erwiesen, in dem die Glucose geschmolzen vorliegt; oberhalb dieser Temperatur findet Zersetzung statt. Bei der Auswahl des Betriebsdruckes ist die Siedetemperatur des eigesetzten Alkohols ebenso zu berücksichtigen wie die Tatsache, daß möglichst nur Wasser, nicht aber die Einsatzstoffe abdestilliert werden. Typischerweise erfolgt die Reaktion daher bei 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 20 mbar, wobei der Betriebsdruck des Dünnschichtverdampfers mit steigender Siedetemperatur des Fettalkohols in Richtung auf die untere Grenze des Druckbereiches abgesenkt werden kann.

Für eine hohe Ausbeute ist eine gute Durchmischung der Komponenten erforderlich. Die Reaktion kann daher zwar laminar durchgeführt werden, es hat sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, turbulente Strömungsbedingungen mit Reynoldszahlen oberhalb von 15.000 einzustellen.

Üblicherweise wird die auf Reaktionstemperatur erhitzte Mischung aus Glykose, Fettalkohol und gegebenenfalls Emulgator am Kopf des Verdampfers aufgegeben (Strom A), während die Zudosierung des sauren Katalysators vorteilhafterweise über einen weiteren Einlaß erfolgt (Strom B). Um eine lokale Übersäuerung des Ausgangsgemisches und damit verbunden die Bildung von Nebenprodukten zu verhindern, empfiehlt es sich, den Katalysator in gelöster Form einzusetzen. Üblicherweise dient als Lösungsmittel ein Teil des als Ausgangsstoffs verwendeten Fettalkohols. Werden wasserfreie Glykosen als Edukte eingesetzt, kann Strom B ebenfalls am Kopf des Verdampfers aufgegeben werden. Setzt man jedoch wasserhaltige Stoffe, wie beispielsweise Glucose-Hexahydrat oder Glucosesirup ein, die zunächst im ersten Teil des Verdampfers getrocknet werden müssen, ist es vorteilhafter, Strom B etwa auf Höhe des ersten Drittels des Verdampfers einzudosieren.

Der Durchsatz des Fallfilmverdampfers und damit die Geschwindigkeit, mit der die Einsatzprodukte zudosiert werden, wird weitgehend durch die Geometrie des Bauteils bedingt. Vorteilhafterweise begrenzt man den Durchsatz jedoch auf ein solches Maß, daß keine Schaumbildung im Verdampfer auftritt. Das Mischungsverhältnis der Ströme A und B ist dabei in dem Maße unkritisch, wie sichergestellt wird, daß während der Reaktion die Katalysatorkonzentration innerhalb des angegeben Bereichs — also 0,1 bis 1 Gew.-% bezogen auf Glucose — liegt.

Nach Entfernen des Wassers — sowohl aus den Einsatzstoffen, wie auch aus der Kondensation — wird das Sumpfprodukt durch Zusatz von Magnesiumoxid und/oder Natriumhydroxid neutralisiert und der im Überschuß vorliegende Alkohol in an sich bekannter Weise abdestilliert.

## Gewerbliche Anwendbarkeit

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Alkylund/oder Alkenyloligoglykoside sind hellfarbig und eignen sich zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln sowie Produkten zur Haar- und Körperpflege, in denen sie in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% — bezogen auf die Mittel — enthalten sein können.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

## Beispiele

### Beispiel 1

Herstellung von $C_{12/14}$-Kokosalkyloligoglucosid

Die Durchführung der Acetalisierung erfolgt in einem Dünnschichtverdampfer unter folgenden Betriebsbedingungen:

Temperatur : 155°C
Druck : 20 mbar
Schichtdicke : 5 mm
Reynoldszahl : ca. 45.000.

Über zwei Einlaßstutzen am Kopf des Dünnschichtverdampfers wurden kontinuierlich

A) eine auf 155°C vorgeheizte Mischung von 900 g (5 mol) wasserfreie Glucose in 5760 g (30 mol) $C_{12/14}$-Kokosfettalkohol und
B) eine Mischung von 0,3 g Sulfobernsteinsäure in 1730 g (9 mol) $C_{12/14}$-Kokosfettalkohol (Lorol(®) Spezial, Hydroxylzahl 290, Fa. Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG)

eindosiert und das Reaktionswasser kontinuierlich abdestilliert. Die Durchsatzmenge wurde 50 gewählt, daß im Dünnschichtverdampfer keine Schaumbildung auftrat. Die Ströme A und B wurden so eindosiert, daß die Konzentration an Sulfobernsteinsäure am Verdampferkopf 0,03 Gew.-% — bezogen auf Glucose — betrug.

Nach Abtrennung des Kondensationswassers wurde das Sumpfprodukt durch Zugabe von Magnesiumoxid neutralisiert und der überschüssige Fettalkohol bei 175°C/1 mbar abdestilliert.

Kenndaten des Produktes:

Ausbeute : 1650 g
Durchschnittlicher Polymerisationsgrad : 1,3
Anteil Monoglucosid : 47,2 Gew.-%
Gehalt Polyglucose : 7,2 Gew.-%.

### Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt; in den Strom A wurden jedoch zusätzlich 1350 g $C_{12/14}$-Kokosalkyloligoglucosid als Emulgator zugemischt.

Kenndaten des Produktes:

Ausbeute : 3070 g
Durchschnittlicher Polymerisationsgrad : 1,2
Anteil M noglucosid : 49,4 Gew.-%
Gehalt Polyglucose : 3,2 Gew.-%.

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt. Über einen Einlaßstutzen am Kopf des Dünnschichtverdampfers wurden kontinuierlich

A) eine auf 155°C vorgeheizte Mischung von 1300 g (5 mol) Glucosesirup (Feststoffgehalt : 70 Gew.-%, Glucosegehalt :90 Gew.-%) in 5760 g (30 mol) $C_{12/14}$-Kokosfettalkohol und

über einen weiteren Einlaßstutzen im oberen Drittel des Dünnschichtverdampfers

B) eine Mischung von 0,3 g Sulfobernsteinsäure in 1730 g (9 mol) $C_{12/14}$-Kokosfettalkohol (Lorol(®) Spezial, Hydroxylzahl 290, Fa. Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG)

eindosiert. Im oberen Drittel des Dünnschichtverdampfers wurde der Glucosesirup zunächst getrocknet, ehe in den restlichen zwei Dritteln des Verdampfers die eigentliche Reaktion stattfand. Aus dem Sirup und bei der Kondensation freigesetztes Wasser wurde wiederum kontinuierlich abdestilliert. Die Aufarbeitung erfolgte analog Beispiel 1.

Kenndaten des Produktes:

Ausbeute : 1620 g
Durchschnittlicher Polymerisationsgrad : 1,3
Anteil Monoglucosid : 45,3 Gew.-%
Gehalt Polyglucose : 7,4 Gew.-%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden durch säurekatalysierte Acetalisierung von Fettalkoholen mit Glykosen, bei dem man die Reaktion in einem Reaktor durchführt, der nach dem Fallfilmprinzip arbeitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Glykosen, wasserfreie Glucose, kristallwasserhaltige Glucose oder wäßrige Stärkeabbauprodukte einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettalkohole der Formel (I) einsetzt,

$R^1OH$ (I)

in der $R^1$ für einen linearen oder verzweigten Alkylund/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Glykose und Fettalkohol im molaren Verhältnis von 1 2 bis 1 : 10 einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als saure Katalysatoren Sulfon- und/oder Carbonsäuren einsetzt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die sauren Katalysatoren in Mengen v n 0,01 bis 1 Gew. -% — bez gen auf die Glykose — einsetzt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in G genwart von Alkyloligoglykosiden oder Zuckerestern als Emulgatoren durchführt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Emulgatoren in Mengen von 5 bis 60 Gew.-% — bezogen auf die Glykos — einsetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in einem Dünnschichtverdampfer durchführt.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei einer Temperatur von 145 bis 160°C durchführt.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei einem verminderten Druck von 1 bis 50 mbar durchführt.
12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion unter turbul nten Strömungsbedingungen durchführt.